

(19) 日本国特許庁 (J.P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-253964
(P2002-253964A)

(43) 公開日 平成14年9月10日 (2002.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト ⁷ (参考)
B 0 1 J 21/06		B 0 1 J 21/06	M 4 C 0 8 0
A 6 1 L 9/00		A 6 1 L 9/00	C 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		B 0 1 J 35/02	J 4 G 0 5 9
	Z A B	37/02	3 0 1 P 4 G 0 6 9
B 0 1 J 35/02			3 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-58918(P2001-58918)

(22) 出願日 平成13年3月2日 (2001.3.2)

(71) 出願人 591269712

アンデス電気株式会社

青森県八戸市大字市川町字長七谷地2-672

(72) 発明者 工藤 武志

青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番672号 アンデス電気株式会社内

(72) 発明者 中村 友字子

青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番672号 アンデス電気株式会社内

(74) 代理人 100090619

弁理士 長南 満輝男 (外2名)

最終頁に続く

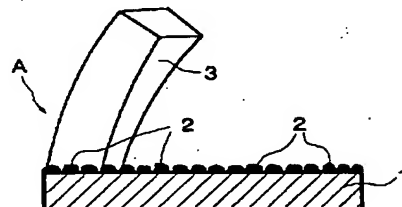
(54) 【発明の名称】 有機金属化合物を用いた酸化物光触媒材料およびその応用品

(57) 【要約】

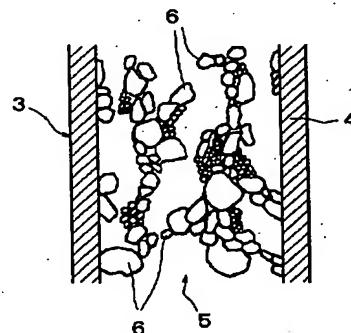
【課題】 特に高活性な光触媒機能が得られる酸化物光触媒材料を提供する。

【解決手段】 有機金属化合物のゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶3を前記結晶核2より成長させる。結晶核2より成長させた酸化チタン結晶3の結晶形状が中空構造を有する柱状結晶を成すことで、高活性な光触媒機能が得られる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上の結晶核から成長した酸化チタン結晶を有し、該酸化チタン結晶の形状が柱状を成し、且つ該柱状結晶の内部が中空構造であることを特徴とする酸化物光触媒材料。

【請求項2】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶の外壁部が、高密度な多結晶により構成されていることを特徴とする請求項1記載の酸化物光触媒材料。

【請求項3】 上記外壁部を構成する結晶粒の径が2 nm～50 nm、結晶集合体の巾である外壁部の巾が20 nm～100 nmであることを特徴とする請求項2記載の酸化物光触媒材料。

【請求項4】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶の外壁部が、該柱状中空構造の酸化チタン結晶より著しく細い柱状結晶から構成されていることを特徴とする請求項1記載の酸化物光触媒材料。

【請求項5】 上記外壁部を構成する柱状結晶単体の巾または径が2 nm～50 nm、柱状結晶の集合体の巾である外壁部の巾が20 nm～100 nmであることを特徴とする請求項4記載の酸化物光触媒材料。

【請求項6】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶の中に結晶粒の集合体が存在することを特徴とする請求項1～5の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項7】 上記結晶粒の径が5 nm～50 nmであることを特徴とする請求項6記載の酸化物光触媒材料。

【請求項8】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶の上端部が閉じていることを特徴とする請求項1～7の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項9】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶の上端部の少なくとも一部が開放していることを特徴とする請求項1～7の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項10】 上記柱状中空構造の酸化チタン結晶は、有機金属化合物から成るゾル溶液に結晶核を入れ、または結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を塗布し、固化、熱処理することで前記結晶核から成長したものであることを特徴とする請求項1～9の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項11】 上記結晶核として粉体、単結晶、多結晶、セラミックス、結晶化ガラス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜の内の何れか一つを用いることを特徴とする請求項10記載の酸化物光触媒材料。

【請求項12】 上記結晶核として、化学的蒸着法または物理的蒸着法により作製した結晶膜を用いることを特徴とする請求項10記載の酸化物光触媒材料。

【請求項13】 酸化チタン結晶を成長させる結晶核の材料の種類によらず、その大きさが1 nm～350 nmであることを特徴とする請求項1～11の何れか1項記載の酸化物光触媒材料。

【請求項14】 請求項1～13の何れか1項記載の酸化物光触媒材料を使用して清浄機能、抗菌機能、脱臭機

能、防汚機能等を発揮することを特徴とする酸化物光触媒材料応用品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は酸化物光触媒媒体において、特異な結晶形状を有し、且つ高活性な光触媒機能が得られる酸化物光触媒材料とその応用品に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンに代表される酸化物光触媒はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると、光励起により光触媒機能を発現することが従来から知られている。その発現機構は、光励起により伝導帯に電子を生じ、価電子帯に正孔を生じることにより、光触媒に接触してくる有機物や窒素酸化物を水や炭酸ガスなどに分解するものであり、防汚、防臭、抗菌機能等を有している。

【0003】 このような酸化物光触媒の防汚、防臭、抗菌機能等を利用した環境浄化方法、装置が現在注目されている。つまり昨今の水質汚染、大気汚染等の環境汚染問題に起因するものである。このような実情において、環境浄化方法の高性能化かつ高効率化を図るために、酸化物光触媒自体の光触媒機能の高活性化が求められている。

【0004】 従来においては酸化物光触媒材料は通常粉末状で用いられており、取り扱いが非常に難しく、環境浄化装置に組み込むのは困難であった。粉末状の酸化物光触媒を固定化するために、粉末状の酸化物光触媒を有機バインダーと混合して基材上に塗布し、それを常温下または加熱して固定させることも考えられるが、この方法では有機物が酸化物光触媒表面の一部または大部分を覆ってしまうため、光触媒機能は粉末そのものに比べ、著しく不活性化するという欠点があった。さらに光触媒機能によって有機物が分解されてしまうため、被膜強度が劣化し、粉末が次第に脱落してしまうという耐久性に係るもう一つの大きな問題があった。光触媒機能は、光触媒体が表面に露出して初めて機能を発揮するものであり、無機バインダーで粉末状の酸化物光触媒を固定化した場合、粉末の脱落という欠点は克服されるが、酸化物光触媒の一部をバインダーが覆うため、光触媒機能に有効な表面の面積が減少し、光触媒機能が著しく低下してしまうという問題は改善されることはない。

【0005】 上記した粉末状酸化物光触媒の問題点を解決するものとして、特開平8-266910号公報、特開平9-192498号公報等に掲示される真空蒸着法、特開平8-309204号公報、特開平11-12720号公報等に掲示されるスパッタリング法、特開平7-100378号公報、特開平10-180118号公報等に掲示されるゾルーゲル法などが提案されている。これらの先行技術により、上記した粉末状酸化

物の問題点は解決され、良好な光触媒機能を得られているが、高活性化という点からは満足のものではない。

【0006】また上記したように、光触媒機能は光が照射される光触媒表面で起こるものである。このため、光触媒機能の高活性化を目的に光触媒の表面状態を制御する技術、あるいは光触媒表層部の結晶を制御する技術が従来から知られている。光触媒の表面状態を制御する技術として特開平9-57912号公報、特開平10-36144号公報、特開平10-57817号公報および特開平10-231146号公報が開示されている。これら先行技術に開示される基本構成は、ガラス基板の表面に直接あるいはアルカリ遮断用の下地膜を介して光触媒としての酸化チタン層が形成され、この酸化チタン層の表面に酸化ケイ素を形成したものである。

【0007】これら先行技術は酸化ケイ素膜を多孔質に形成したり、酸化チタン膜やガラス基板に微細加工を施すことにより表面上に凹凸を設けることで、光触媒機能を高める工夫をしている。すなわち、表面に微細な凹凸を形成することで光触媒が露出する表面の面積が増大し光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は見られない。また基板の加工、膜の加工、下地層の挿入などコスト面でも問題がある。

【0008】光触媒表層部を構成する結晶を制御する技術として特開平2000-288403号公報が開示されている。この先行技術に開示される基本構成は、酸化チタンがアナターゼ型の結晶であり、その表層部に存在する酸化チタンの結晶粒のうち、30%以上の結晶粒の形状が、楕円形又は半楕円形であることを特徴としたものである。そして楕円形又は半楕円形の酸化チタンの結晶を形成することで高活性な光触媒機能を得られるというものである。これは、結晶粒を楕円形又は半楕円形にすることで、光触媒の露出する表面の面積が増加し、光触媒機能が向上するというものであるが、必ずしも顕著な向上は見られない。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述した従来技術においては、各種作製方法により形成された酸化物光触媒、また光触媒表面状態の制御および光触媒の表面層部を構成する結晶を制御することで形成した酸化物光触媒はそれぞれ良好な光触媒機能を示しているが、更に高活性な光触媒機能を有する酸化物光触媒が求められている。

【0010】本願発明者等はこのような従来事情に鑑み、結晶形状の制御による酸化物光触媒の高活性化に主眼を置き、CVD法、PVD法等の各種製法ならびに有機金属化合物を用いたゾルゲル法により酸化物光触媒の作製について鋭意検討した。その結果、CVD法またはPVD法などの各種製法より作製した結晶核を有機金属化合物から成るゾル溶液中にいれ、または前記結晶核にゾル溶液を

塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させることにより、その結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶を成し、且つその柱状結晶内部が中空構造を成すことで高活性な光触媒機能を得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明に係る酸化物光触媒材料は請求項1記載のように、基板上の結晶核から成長した酸化チタン結晶を有し、該酸化チタン結晶の形状が柱状を成し、且つ該柱状結晶の内部が中空構造であることを要旨とする。本発明において、酸化チタン結晶の形状が柱状とは、角柱状、円柱状、棒状等を含み、また該柱状結晶は鉛直方向に真っ直ぐに伸びるもの、傾斜状に伸びるもの、湾曲しながら伸びるもの、枝状に分岐して伸びるもの、柱状結晶が複数本成長する途中で融合したもの等を含む。

【0012】以下、本発明について具体的に説明する。本発明の酸化物光触媒材料は、結晶形状の制御による酸化物光触媒の高活性化を達成するべく、CVD法、PVD法等の各種製法ならびに有機金属化合物を用いたゾルゲル法により酸化物光触媒を作製したものである。詳しくは、有機金属化合物のゾル溶液中に、CVD法、PVD法等の各種製法により作製した結晶核を入れ、または前記結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させ、該結晶核より成長させた酸化チタン結晶の結晶形状が柱状結晶を成し、且つその柱状結晶内部が中空構造をなすことで高活性な光触媒機能を得るものである。ここで、固化とは単に熱乾燥させても、他の熱成分を加えても、水を加えてゲル化しても良い。

【0013】有機金属化合物から成るゾル溶液を固化、熱処理することにより結晶核から酸化チタン結晶を成長させることで、その結晶形状は柱状中空構造という特異なものとなる。また本発明において、柱状中空構造の酸化チタン結晶は、外壁部が高密度な多結晶から構成されていることを特徴としている。この外壁部を構成する結晶単体の径は、おおむね2nm～50nmの範囲である。割合はわずかではあるが、この範囲から外れるものもある。外壁部を構成する結晶集合体の巾（すなわち外壁部の巾）はおおよそ20nm～100nmであるが、一部この範囲から外れるものがあることは言うまでもない。また、柱状中空構造の酸化チタン結晶の外壁部は、該酸化チタン結晶より著しく細い柱状結晶から構成されている場合もある。この柱状中空構造の結晶単体の巾または径はおおよそ2nm～50nmであり、柱状中空構造結晶の集合体の巾（すなわち外壁部の巾）がおおよそ20nm～100nmである。

【0014】柱状中空構造の酸化チタン結晶において、中空構造の中に、径が約5nm～50nmの結晶粒から

成る結晶集合体が存在することが一つの大きな特徴である。結晶粒が無い柱状中空構造の酸化チタン結晶も稀に観察されるが、全体に占める割合は非常に少ない。結晶粒が多く存在すればするほど活性は高まる可能性が高い。

【0015】本発明において、柱状中空構造の酸化チタン結晶は、その上端部が閉じていることが多い。また、柱状中空構造の酸化チタン結晶の上端部の一部または全てが開放しているものの割合は、通常の条件で作製したものでも約20%程度ある場合がある。特別な条件で作製すれば、ほとんど全てが開放状態となり活性は高くなる。

【0016】本発明に係る酸化物光触媒材料は、中空構造を有する柱状の酸化チタン結晶を得ることにより、光触媒機能の高活性化が実現する。

【0017】また本発明の酸化物光触媒材料は前述したように、有機金属化合物のゾル溶液中にCVD法、PVD法等の各種製法により作製した結晶核を入れ、又は該結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を塗布し、固化、熱処理して酸化チタン結晶を前記結晶核より成長させることを特徴とする。

【0018】上記ゾル溶液中に投入する結晶核またはゾル溶液を塗布する結晶核は、粉体、単結晶、多結晶、セラミックス、結晶化ガラス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでもかまわない。また、結晶核としてCVD法、PVD法で作製した結晶膜を用いてもかまわない。またこれらの酸化チタン結晶を成長させる結晶核は、その結晶核物質の種類にかかわらず、その大きさは350nm以下であることが好ましい。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明についてさらに詳細に説明する。図1(a)、(b)に本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の模式図を示す。図1(a)は、ガラス、金属または網目状構造を有する繊維等の各種の基板1上の結晶核2から柱状中空構造の酸化チタン結晶（柱状中空結晶）3が成長した状態を示す成長模式図、図1(b)は柱状中空結晶3の内部構造模式図である。また図2、図3、図4には、本発明の酸化物光触媒材料の実施形態の一例の電子顕微鏡写真を示す。

【0020】図1(a)に示すように、本発明の酸化物光触媒材料Aは、基板1上の結晶核2から柱状中空構造の酸化チタン結晶（柱状中空結晶）3が成長している。また顕微鏡写真で見られるように、柱状の結晶とは、角柱、円柱状等の結晶形状、または枝分かれした樹枝状の結晶形状、柱状結晶が複数本成長する途中で融合した形状などを含んでいる。

【0021】柱状中空結晶3の内部は、図1(b)に示す構造を有している。すなわち、結晶が高密度な状態で結合しているか、若しくは柱状中空結晶3より著しく細い柱状結晶から構成されている外壁部4と、結晶が低密度な

状態で結晶集合体を形成している中空内部5とから構成されている。

【0022】結晶が高密度な状態で結合している外壁部4においては、その結晶粒の大きさがおおよそ2nm～50nmであり、外壁部4の巾がおおよそ20nm～100nmで構成されている。また、柱状中空結晶3より著しく細い柱状結晶から構成されている外壁部4においては、その柱状中空結晶3単体の巾はおおよそ2nm～50nmであり、柱状中空結晶3の集合体の巾（すなわち外壁部4の巾）はおおよそ20nm～100nmで構成されている。

【0023】上記外壁部4に囲まれる中空内部5では、上述のように結晶が低密度な状態で結晶集合体を形成している。結晶が低密度な状態で存在することにより、柱状中空結晶3の内部が中空の構造を成す。結晶粒が無い柱状中空結晶も稀に観察されるが、全体に占める割合は非常に少ない。結晶粒が多く存在すればするほど活性は高まる可能性が高い。なお、中空内部5に存在する結晶単体6の径はおおよそ5nm～50nmであり、それら結晶6は概して、外壁部4を構成する結晶より粒径は大きい。

【0024】図2は本発明の柱状中空結晶3を切断したときの電子顕微鏡写真である。この写真からも、本発明の柱状中空結晶3は、外壁部4とそれに囲まれる結晶粒が低密度な状態で結晶集合体を形成し中空構造となっている様子が確認できる。

【0025】図3、図4はそれぞれ本発明の柱状中空結晶3の上端部を観察したものである。図3では柱状中空結晶3の上端部が外壁部4で覆われ、閉じている状態が確認できる。図4では柱状中空結晶3の上端部が外壁部4に覆われておらず、空洞状のものが確認できる。柱状中空結晶3において、その上端部が閉じていることが多い。しかし柱状中空結晶3の上端部の一部またはすべてが開放している結晶の割合は、通常の条件で作製したものでも約20%程度ある場合がある。特別な条件で作製すれば、ほとんど全てが開放状態となり、活性は高くなる。

【0026】上記構造を有する柱状中空結晶3は、結晶核2から成長させたものであり、有機金属化合物から成るゾル溶液により作製したものである。通常、結晶核となる物質が存在しない状態で、有機金属化合物から成るゾル溶液を基板1上に塗布し、固化、熱処理を施した場合、形成される酸化チタン結晶は粒状であり、柱状の結晶は形成されない。これに対して本発明の酸化物光触媒材料Aは、基板1に対して縦方向に成長した特異な結晶形状すなわち柱状結晶を形成する。さらにその柱状結晶の内部は中空構造をなしている。結晶核2から成長する結晶形状が柱状をなすこと、またその柱状結晶の内部が中空構造を成す理由については現時点で明らかではないが、酸化チタン結晶の成長過程において、結晶成長を促

す種結晶すなわち核となる結晶の存在の有無が、形成される酸化チタンの柱状中空結晶形成に大きく影響することは明らかである。また、有機物除去と結晶化を目的とする固化、熱処理過程でのそれぞれ処理温度が結晶形成過程に大きく影響することも十分考えられる。

【0027】光触媒機能は光触媒表面で起こるということは上述のとおりである。本発明で得られた柱状中空結晶3は酸化チタン光触媒材料A表面において無数存在し、図1(a)に示すように基板1に対して大部分が縦方向に形成されているため、粒状の結晶と比較して、光触媒機能に寄与する光触媒表面の露出する面積が増大することは明らかである。さらに、柱状結晶の内部が中空構造をなし、上端部が開放され空洞化することにより結晶内部にも光触媒機能に有効な領域が形成される。このことにより、光触媒機能に有効な表面の面積が更に増大し、光触媒機能が高活性化すると考えられる。

【0028】酸化チタン結晶を成長させる結晶核2は、特異な結晶形状を形成するために大きな影響を及ぼしていることは上述のとおりである。この結晶核2の種類は単結晶、多結晶、粉体、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜のいずれでもかまわない。ここに挙げる結晶核を有機金属化合物のゾル溶液に入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理した場合についても、結晶核2から柱状中空構造を成す酸化チタン結晶3が得られることは実証済みである。

【0029】また、CVD法またはPVD法により基板1上に結晶膜すなわち結晶核2を作製し、上記と同様の方法で酸化チタン結晶3を成長させても、結晶核2から柱状中空構造を成す酸化チタン結晶3が得られることは実証済みである。

【0030】酸化チタン結晶を成長させる結晶核の大きさは以下の理由により、1nm～350nmに限定すると良い。すなわち、結晶核が1nmより小さいと結晶核の微細化により、結晶核上に成長する酸化チタン結晶がその影響を受けずに成長することが考えられる。また結晶核が350nmより大きくなっても、結晶核の粗大化によって同様のことが考えられる。すなわち、酸化チタン結晶が柱状中空結晶を成すために有効な結晶核の大きさは1nm～350nmであることがいえる。

【0031】上述のような結晶の形状、すなわち有機金属化合物のゾル溶液を固化、熱処理し、結晶核から中空構造を有する柱状結晶を形成することによって、高活性な光触媒機能を発現する酸化チタン光触媒を得ることができ

る。そして、本発明の酸化チタン光触媒材料は紫外線光源と共に筐体に組み込み空気を循環することにより臭い成分、有害成分を分解し、空気の清浄を効率的に行い得ることは確証済みである。また、その他にも水の浄化、脱臭、抗菌、殺菌を目的とする環境浄化装置に应用ができることも実験により確証済みである。

【0032】以下、実施例について説明する。

【実施例】中性洗剤、イソプロピルアルコール、純水で洗浄処理を施した無アルカリガラスを基板1として用い、その基板1表面において、有機金属化合物からなるゾル溶液中に結晶核を入れ、または結晶核にゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核2上に、柱状中空構造の酸化チタン結晶3を形成した。

【0033】有機金属化合物から成るゾル溶液の調整方法としては、ブタンジオール：35g、 H_2O ：0.4g、硝酸：0.5gを混合し、この溶液にチタニウムテトライソプロポキシド(以下TTIPと記す)5gを攪拌しながら滴下し、その後4時間常温にて攪拌した。

【0034】このようにして得たゾル溶液中に、各種作製法により作製した結晶核を入れ、または各種作製法により作製した結晶核に前記のようにして得たゾル溶液を塗布し、固化、熱処理を施すことにより、結晶核上に酸化チタン結晶を形成した。固化は乾燥機中で到達温度150℃～200℃、保持時間2時間の条件で行った。熱処理は電気炉中で昇温速度10℃/min、到達温度300℃～600℃、保持時間2時間の条件で行った。

【0035】このようにして得られた酸化チタン光触媒材料を試料とし、光触媒機能の評価として、有害物質であるアセトアルデヒドの分解試験を実施した。試験方法は、先ず作製した酸化チタン光触媒を20リットルのガラス製容器に入れ、容器内を人工空気で置換したのち、アセトアルデヒドガスを20ppmとなるように容器内に注入する。次に、ブラックライトで酸化チタン光触媒を照射し、アセトアルデヒド濃度が1ppm以下になるまでの時間をガスモニターにて測定した。

【0036】また、上記試料における酸化チタン光触媒の結晶構造解析はX線回折により行った。酸化チタン光触媒の表面観察は走査型電子顕微鏡(以下SEMと記す)および透過型電子顕微鏡(以下TEMと記す)にて行った。表1に、実施例と比較例における実験条件を示す。

【0037】

【表1】

	結晶核の種類	ゾル溶液担持後の乾燥温度(℃)	ゾル溶液担持後の熱処理温度(℃)
実施例1	酸化チタン粉末	150~200	500~600
実施例2	スパッタリング法による酸化チタン結晶膜	150~200	500~600
実施例3	噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜	150~200	500~600
比較例1	酸化チタン粉末	150~200	300~450
比較例2	スパッタリング法による酸化チタン結晶膜	150~200	300~450
比較例3	噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜	150~200	300~450

【0038】実施例1は酸化チタン粉末を結晶核として用いた。酸化チタン粉末の調整方法としては、TTIP:7g (0.025mol)を、1-プロパノール50mlに溶かした溶液を常温で蒸留水にかき混ぜながらゆっくり滴下し、滴下後1時間攪拌し、吸引ろ過を施して110℃で一昼夜乾燥した。乾燥したものを乳鉢で粉砕し600℃で2時間、電気炉により熱処理を施した。この方法にて作製した酸化チタン粉末をゾル溶液中に入れ、塗布、固化、熱処理を施すことにより酸化チタン結晶を結晶核から成長させた。固化は到達温度150℃~200℃の範囲において2時間保持の条件で行った。熱処理は到達温度500℃~600℃の範囲で2時間保持の条件で行った。

【0039】実施例2は、結晶核としてスパッタリング法により作製した酸化チタン結晶膜を用い、この結晶膜上にゾル溶液を塗布し酸化チタン結晶を成長させた。固化は到達温度150℃~200℃の範囲において2時間保持の条件で行った。熱処理は到達温度500℃~600℃の範囲で2時間保持の条件で行った。スパッタリング法による結晶膜の作製条件としては、使用ターゲット純度99.995%以上の金属チタン、印加電力1500W、スパッタ圧力10.0Pa、アルゴンと酸素の流量比20sccm対20sccm、基板温度250℃、成膜時間3時間である。このようなスパッタリング法により得られた結晶膜は表面観察により、大きさ10nm~60nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0040】実施例3は、結晶核として噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜を用い、この結晶膜上にゾル溶液を塗布して酸化チタン結晶を成長させた。固化は到達温度150℃~200℃の範囲において2時間保持の条件で行った。熱処理は到達温度500℃~600℃の範囲で2時間保持の条件で行った。噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜の作製方法として、原料溶液の調整はチタンテトライソプロポキシド(TTIP)にアセチルアセトン(Hacac)をmol比(Hacac/TTIP)1.0で添加し、イソプロピルアルコールで希釈、攪拌した。成膜条件は、噴霧圧力0.3Mpa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間0.5min/回、基板温度450℃、噴霧回数200回で行った。噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜は表面観察により、大きさ30nm

~100nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0041】比較例1では、結晶核種類、乾燥条件は実施例1と同条件とし、熱処理条件を変えたものである。結晶核には酸化チタン粉末、固化は到達温度150℃~200℃の範囲で2時間保持、熱処理は到達温度300℃~450℃の範囲で2時間保持の条件で行った。

【0042】比較例2では、結晶核種類、乾燥条件は実施例2と同条件とし、熱処理条件を変えたものである。結晶核にはスパッタリング法により作製した酸化チタン結晶膜、固化は到達温度150℃~200℃の範囲で2時間保持、熱処理は到達温度300℃~450℃の範囲で2時間保持の条件で行った。なお、スパッタリング法による結晶膜の作製条件としては、使用ターゲット純度99.995%以上の金属チタン、印加電力1500W、スパッタ圧力10.0Pa、アルゴンと酸素の流量比20sccm対20sccm、基板温度250℃、成膜時間3時間である。スパッタリング法により得られた結晶膜は表面観察により、大きさ10nm~60nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0043】比較例3では、結晶核種類、乾燥条件は実施例3と同条件とし、熱処理条件を変えたものである。結晶核には噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜、固化は到達温度150℃~200℃の範囲で2時間保持、熱処理は到達温度300℃~450℃の範囲で2時間保持の条件で行った。なお、噴霧熱分解法による酸化チタン結晶膜の作製方法として、原料溶液の調整はチタンテトライソプロポキシド(TTIP)にアセチルアセトン(Hacac)をmol比(Hacac/TTIP)1.0で添加し、イソプロピルアルコールで希釈、攪拌した。成膜条件は、噴霧圧力0.3Mpa、噴霧量1.0ml/sec、噴霧時間0.5min/回、基板温度450℃、噴霧回数200回で行った。噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜は表面観察により、大きさ30nm~100nmの結晶から構成されていることが確認された。

【0044】これら実施例、比較例における実験結果を表2に示す。

【0045】

【表2】

	結晶構造	結晶形状	柱状結晶 上端部の 開閉状態	アセトアルデヒド分解時 間(20ppm→1ppm以 下になるまで)
実施例1	アナターゼ	中空構造を有 する柱状結晶	閉	15min
実施例2	アナターゼ	中空構造を有 する柱状結晶	開放してい るものが多 数存在	10min
実施例3	アナターゼ	中空構造を有 する柱状結晶	閉	13min
比較例1	アナターゼ	柱状結晶だが 中空構造は 確認できず	閉	38min
比較例2	アナターゼ	柱状結晶だが 中空構造は 確認できず	閉	30min
比較例3	アナターゼ	柱状結晶だが 中空構造は 確認できず	閉	44min

【0046】表2の結果から以下のことが分かる。酸化チタン粉末を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化、熱処理条件を上記のものとした比較例1では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は38minで比較的良好な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しているものの、中空構造は確認できなかった。そして柱状結晶上端部は閉じている状態であった。これらの結晶形状はSEM観察により確認された。

【0047】スパッタリング法により作製した結晶膜を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化、熱処理条件を上記のものとした比較例2では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は30minで比較的良好な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しているものの、中空構造は確認できなかった。そして柱状結晶上端部は閉じている状態だった。これらの結晶形状はSEM観察により確認された。

【0048】噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化、熱処理条件を上記のものとした比較例3では、結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は44minで比較的良好な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しているものの、中空構造は確認できなかった。そして柱状結晶上端部は閉じている状態だった。これらの結晶形状はSEM観察により確認された。

【0049】上記比較例1～3に対し、実施例1～3は、酸化チタン結晶形成過程における条件を上記のものとしたものである。以下に各実施例の結果について詳細に記す。

【0050】実施例1は、酸化チタン粉末を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化を到達温度150℃～200℃

の範囲で2時間保持、熱処理を500℃～600℃の範囲で2時間保持の条件で行ったものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は15minで非常に高活性な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しており、尚且つその結晶内部は中空構造を成していた。そして柱状結晶上端部は閉じている状態だった。これらの結晶形状はSEM観察により確認された。

【0051】実施例2は、スパッタリング法により作製した酸化チタン結晶膜を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化を到達温度150℃～200℃の範囲で2時間保持、熱処理を500℃～600℃の範囲で2時間保持の条件で行ったものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は10minで非常に高活性な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しており、尚且つその結晶内部は中空構造を成していた。そして柱状結晶上端部は開放している状態だった。これらの結晶形状はSEM観察により確認された。

【0052】実施例3は、噴霧熱分解法により作製した酸化チタン結晶膜を結晶核として用い、ゾル溶液担持後の固化を到達温度150℃～200℃の範囲で2時間保持、熱処理を500℃～600℃の範囲で2時間保持の条件で行ったものである。結晶構造は光触媒機能に有効なアナターゼ型を有しており、アセトアルデヒドの分解時間は13minで非常に高活性な光触媒機能を示した。また、結晶形状は柱状を成しており、尚且つその結晶内部は中空構造を成していた。中空構造を成していることは、SEM観察により確認された。

【0053】以上の実施例1～3より、高活性な光触媒機能を発現する為には、酸化チタン結晶が柱状結晶から構成されており、且つその柱状結晶内部が中空構造を成していることが有効であることが確認された。また、

柱状中空結晶における上端部が外壁部に覆われず、開放している状態、つまり上端部から空洞化していることでさらに光触媒機能が高活性化することが確認された。そして、この中空構造を有する柱状結晶は、結晶核に有機金属化合物のゾル溶液を担持し、固化、熱処理することにより形成されることも確認された。なお、上記実施例1~3では、結晶核として酸化チタン粉末、スパッタリング法による結晶膜、噴霧熱分解法による結晶膜を例に挙げたが、これ以外の結晶核として単結晶、多結晶、セラミックス、金属の熱酸化膜、陽極酸化膜、結晶化ガラスを用いた場合でも、結晶核から中空構造を有する柱状結晶が形成され、高活性な光触媒機能を示すことは、実験により確認済みである。また、上記実施例1~3では、結晶核の形成およびゾル溶液の担持に用いた基板として無アルカリガラスを例に挙げたが、これ以外の基板として、織布、スポンジ様物体、または化学的腐食、機械加工等により多孔質とした物体を基板として用いた場合でも同様の結果が得られることは、実験により確認済みである。

【0054】

【発明の効果】以上説明したように本発明の酸化物光触媒は、結晶核より成長させた酸化チタン結晶が柱状中空構造を成すことを特徴とし、該結晶構造により酸化物光触媒薄膜を構成することで、高活性な光触媒機能が得られる。また、本発明の酸化物光触媒によれば、紫外線光源と共に筐体に組み込み空気を循環することにより臭い成分、有害成分を分解し、空気の清浄を効率的に行い得る。また、本発明の酸化物光触媒は柱状中空結晶の集合体であるため、微粒子、細菌の捕獲効果も大である。さらに、本発明に係る酸化物光触媒材料は、結晶核を形成

する基材となる基板に、花粉等の大型アレルギー物質と同程度の大きさの穴やみぞをつけておくことにより、上記大型アレルギー物質の捕獲効果を向上することができる等、多くの効果を奏する。また本発明に係る酸化物光触媒材料は、上記したように清浄機能、抗菌機能、脱臭機能、防汚機能等において顕著な効果を有し、空気清浄機、脱臭機、冷暖房機等の各種空調機器あるいは清水器や水質浄化機器などの環境浄化装置に応用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の模式図で、(a)は結晶核から柱状中空結晶が成長する状態を示し、(b)は柱状中空結晶の内部構造を示す。

【図2】本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の電子顕微鏡写真で、内部構造の観察状態を示す。

【図3】本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の電子顕微鏡写真で、柱状中空結晶の上端部の観察状態を示す。

【図4】本発明に係る酸化物光触媒材料の実施形態の一例の電子顕微鏡写真で、柱状中空結晶の上端部の観察状態を示す。

【符号の説明】

A：酸化物光触媒材料

1：基板

2：結晶核

3：酸化チタン結晶（柱状中空結晶）

4：外壁部

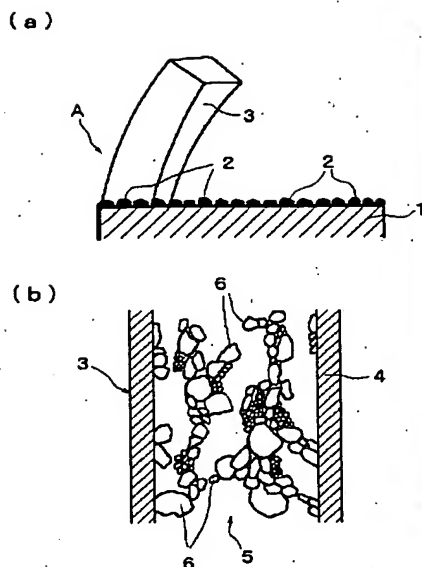
5：中空内部

6：結晶

【図2】



【図1】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷
B 01 J 37/02
C 03 C 17/25

識別記号
3 0 1

F I
C 03 C 17/25
B 01 D 53/36

テーマコード (参考)
A
H
G
Z A B J

(72)発明者 類家 東
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番
672号 アンデス電気株式会社内
(72)発明者 池上 昭
青森県八戸市大字市川町字長七谷地2番
672号 アンデス電気株式会社内

Fターム(参考) 4C080 AA07 BB02 CC01 HH05 JJ01
KK08 LL02 MM02 QQ03
4D048 AA19 AA22 BA07X BA41X
BB03 EA01
4G059 AA01 AC30 EA04 EB02 EB07
4G069 AA03 AA08 BA04A BA04B
BA27C BA37 BA48A BC50C
BE06C CA01 CA17 CD10
DA05 EA08 EB18X EC22Y
EC27 EC30 FA01 FA03 FB02
FB13 FB23 FB29 FB34 FB80
FC02

CLAIMS

[Claim 1] The oxide photocatalyst ingredient which it has the titanium oxide crystal which grew from the crystalline germ on a substrate, and the configuration of this titanium oxide crystal constitutes the shape of a column, and is characterized by the interior of this columnar crystal being hollow structure.

[Claim 2] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 1 characterized by constituting the outer wall section of the titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure with high-density polycrystal.

[Claim 3] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 2 characterized by the width of the outer wall section whose path of the crystal grain which constitutes the above-mentioned outer wall section is the width of 2nm - 50nm and the crystal aggregate being 20nm - 100nm.

[Claim 4] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 1 characterized by the outer wall section of the titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure consisting of thin columnar crystals more remarkable than the titanium oxide crystal of this pillar-shaped hollow structure.

[Claim 5] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 4 characterized by the width of the outer wall section whose width or path of a columnar crystal simple substance which constitutes the above-mentioned outer wall section is the width of the aggregate of 2nm - 50nm and a columnar crystal being 20nm - 100nm.

[Claim 6] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-5 characterized by the aggregate of crystal grain existing in the titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure given in any 1 term.

[Claim 7] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 6 characterized by the path of the above-mentioned crystal grain being 5nm - 50nm.

[Claim 8] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-7 characterized by the upper limit section of the titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure having closed given in any 1 term.

[Claim 9] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-7 characterized by a part of upper limit section [at least] of the titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure having opened wide given in any 1 term.

[Claim 10] The titanium oxide crystal of the above-mentioned pillar-shaped hollow structure is the oxide photocatalyst ingredient of claim 1-9 characterized by putting a crystalline nucleus into the

sol solution which consists of an organometallic compound, or applying the sol solution of an organometallic compound at a crystalline nucleus, and growing up from said crystalline nucleus by solidifying and heat-treating given in any 1 term.

[Claim 11] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 10 characterized by using any one of fine particles, a single crystal, polycrystal, the ceramics, glass ceramics, the metaled thermal oxidation film, and oxide films on anode as the above-mentioned crystalline nucleus.

[Claim 12] The oxide photocatalyst ingredient according to claim 10 characterized by using the crystal film produced with chemical vapor deposition or physical vapor deposition as the above-mentioned crystalline nucleus.

[Claim 13] The oxide photocatalyst ingredient of claim 1-11 which is not based on the class of ingredient of the crystalline nucleus into which a titanium oxide crystal is grown up, but is characterized by the magnitude being 1nm - 350nm given in any 1 term.

[Claim 14] The oxide photocatalyst ingredient application article characterized by demonstrating a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc. using the oxide photocatalyst ingredient of claim 1-13 given in any 1 term.

DETAILED DESCRIPTION

[0001]

[Field of the Invention] this invention – an oxide photocatalyst object – setting – the shape of unique crystal form – having – and – high – it is related with the oxide photocatalyst ingredient with which an activity photocatalyst function is obtained, and its application article.

[0002]

[Description of the Prior Art] If the oxide photocatalyst represented by titanium oxide irradiates the light of wavelength with the energy more than the band gap, discovering a photocatalyst function by optical pumping is known from the former. The manifestation device originates in producing an electron in a conduction band by optical pumping, and producing an electron hole in a valence band, by a strong reduction operation of an electron and the strong oxidation of an electron hole, disassembles the organic substance and nitrogen oxides in contact with a photocatalyst into water, carbon dioxide gas, etc., and has antifouling, deodorization, an antibacterial function, etc.

[0003] Current attention of the environmental purification approach and equipment using antifouling of such an oxide photocatalyst, deodorization, an antibacterial function, etc. is carried out. That is, it originates in environmental pollution problems, such as water pollution of these days, and air pollution. In such the actual condition, in order to attain high-performance-izing and efficient-izing of the environmental purification approach, high activation of the photocatalyst function of the oxide photocatalyst itself is called for.

[0004] In the former, the oxide photocatalyst ingredient was usually powdered, and it was used, and handling was very difficult and it was difficult to include in an environmental purge. The powder-like oxide photocatalyst was mixed with the organic binder, and it applied on the base material, since a powder-like oxide photocatalyst was fixed, in it, it heated and the bottom of

ordinary temperature or also making it fix were considered, but by this approach, in order that the organic substance might cover most oxide photocatalyst most [parts or], the photocatalyst function had the fault of inactivating remarkably, compared with the powder itself. Since the organic substance will furthermore be disassembled by the photocatalyst function, coat reinforcement deteriorated and there was another big problem concerning the endurance that powder will be omitted gradually. Although the fault of powdered omission is conquered when the photocatalyst object demonstrates a function only after it was exposed to the front face, and, as for a photocatalyst function, it fixes a powder-like oxide photocatalyst with an inorganic binder, as for the problem that for a wrap reason the area of a front face effective in a photocatalyst function will decrease, and a photocatalyst function will fall remarkably, a binder is not improved in some oxide photocatalysts.

[0005] The sol-gel method indicated by the sputtering method indicated by the vacuum deposition method indicated by JP,8-266910,A, JP,9-192498,A, etc., JP,8-309204,A, JP,11-12720,A, etc. as what solves the trouble of the above-mentioned powdered oxide photocatalyst, JP,7-100378,A, JP,10-180118,A, etc. is proposed. Although the trouble of the above-mentioned powdered oxide is solved and the good photocatalyst function is obtained by these advanced technology, satisfaction does not go from the point of high activation.

[0006] Moreover, as described above, a photocatalyst function takes place in the photocatalyst body surface where light is irradiated. For this reason, the technique which controls the surface state of a photocatalyst object for the purpose of high activation of a photocatalyst function, or the technique which controls the crystal of a photocatalyst body surface layer is known from the former. A publication-number No. 57912 [nine to] official report, JP,10-36144,A, the publication-number No. 57817 [ten to] official report, and the publication-number No. 231146 [ten to] official report are indicated as a technique which controls the surface state of a photocatalyst object. The titanium oxide layer as a photocatalyst is formed in the front face of a glass substrate through the substrate film for direct or alkali cutoff, and the basic configuration indicated by these advanced technology forms silicon oxide in the front face of this titanium oxide layer.

[0007] By forming the silicon oxide film in porosity, or performing micro processing to the titanium oxide film or a glass substrate, these advanced technology is preparing irregularity on a front face, and is carrying out the work which raises a photocatalyst function. That is, although the area of the front face which a photocatalyst object exposes by forming detailed irregularity in a front face increases and it is said that a photocatalyst function improves, remarkable improvement is not necessarily found. Moreover, processing of a substrate, processing of the film, insertion of a substrate layer, etc. have a problem also in respect of cost.

[0008] The publication-number No. 288403 [2000 to] official report is indicated as a technique which controls the crystal which constitutes a photocatalyst body surface layer. As for the basic configuration indicated by this advanced technology, the configuration of 30% or more of crystal grain is characterized by being an ellipse form or a half-ellipse form among the crystal grain of the titanium oxide with which titanium oxide is the crystal of an anatase mold, and exists in that surface section. and the thing for which the crystal of the titanium oxide of an ellipse form or a half-ellipse form is formed – high – an activity photocatalyst function is obtained Although it is making crystal grain into an ellipse form or a half-ellipse form, the area of the front face which a photocatalyst object exposes increases and it is said that the photocatalyst function of this improves, remarkable improvement is not necessarily found.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] although the oxide photocatalyst formed by controlling the crystal which constitutes control of the oxide photocatalyst formed by the various production

approaches and a photocatalyst body surface condition and the surface layer section of a photocatalyst object in the conventional technique mentioned above shows the good photocatalyst function, respectively -- further -- high -- the oxide photocatalyst which has an activity photocatalyst function is called for.

[0010] Such conventionally, in view of the situation, the invention-in-this-application person etc. put the chief aim on high activation of the oxide photocatalyst by crystal form-like control, and considered production of an oxide photocatalyst wholeheartedly with various processes, such as a CVD method and PVD, and the sol-gel method using an organometallic compound. Consequently, the crystalline nucleus produced from various processes, such as a CVD method or PVD, is put in into the sol solution which consists of an organometallic compound. Or by solidifying and heat-treating [apply and] a sol solution to said crystalline germ, and growing up a titanium oxide crystal from said crystalline germ the shape of crystal form of the titanium oxide crystal grown up from the crystalline germ accomplishes a columnar crystal, and the interior of a columnar crystal constitutes hollow structure -- high -- the knowledge of an activity photocatalyst function being obtained is carried out, and it came to complete this invention.

[0011]

[Means for Solving the Problem] That is, the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention has the titanium oxide crystal according to claim 1 which grew from the crystalline germ on a substrate like, and the configuration of this titanium oxide crystal constitutes the shape of a column, and the interior of this columnar crystal makes it a summary to be hollow structure. In this invention, what was united as that to which this columnar crystal is straightly extended in the direction of a vertical, including a prismatic form, cylindrical, and cylindrical ** as the configuration of a titanium oxide crystal is pillar-shaped, the thing extended in the shape of an inclination, the extended thing, the thing which branches in the shape of a branch and is extended, and two or more columnar crystals grew curving is included.

[0012] Hereafter, this invention is explained concretely. The oxide photocatalyst ingredient of this invention produces an oxide photocatalyst with various processes, such as a CVD method and PVD, and the sol-gel method using an organometallic compound so that it may attain high activation of the oxide photocatalyst by crystal form-like control. the shape of crystal form of the titanium-oxide crystal which the crystalline nucleus produced by various processes, such as a CVD method and PVD, was put in into the sol solution of an organometallic compound in detail, or the sol solution of an organometallic compound was solidified and heat-treated [apply and] to said crystalline nucleus, and the titanium-oxide crystal was grown up from said crystalline nucleus, and was grown up from this crystalline nucleus accomplishes a columnar crystal, and the interior of a columnar crystal makes hollow structure -- high -- an activity photocatalyst function is obtained. Here, with solidification, heat desiccation may only be carried out, other heat components may be added, or water may be added and gelled.

[0013] The shape of the crystal form becomes a unique thing called pillar-shaped hollow structure from a crystalline germ by growing up a titanium oxide crystal by solidifying and heat-treating the sol solution which consists of an organometallic compound. Moreover, in this invention, the titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure is characterized by the outer wall section consisting of high-density polycrystals. The range of the path of the crystal simple substance which constitutes this outer wall section is 2nm - 50nm in general. Although rates are few, there are some from which it separates from this range. Although the width (namely, width of the outer wall section) of the crystal aggregate which constitutes the outer wall section is 20nm - 100nm about, it cannot be overemphasized that there are some from which it separates from this range in part. Moreover, the outer wall section of the titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure may consist of

thin columnar crystals more remarkable than this titanium oxide crystal. The width or the path of a crystal simple substance of this pillar-shaped hollow structure is 2nm - 50nm about, and the width (namely, width of the outer wall section) of the aggregate of a pillar-shaped hollow structure crystal is 20nm - 100nm about.

[0014] In the titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure, it is one big description that the crystal aggregate which consists of the crystal grain whose path is about 5nm - 50nm in hollow structure exists. Although the titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure without crystal grain is observed rarely, either, there are very few rates of occupying to the whole. As crystal grain exists mostly, possibility of activity of rising is higher.

[0015] In this invention, the upper limit section has closed the titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure in many cases. Moreover, although all the upper limit all [a part or] of a titanium oxide crystal of pillar-shaped hollow structure have opened wide, as for a rate, some which were produced on condition that usual have about 20% of a certain cases. If it produces on special conditions, all will almost be in an open condition and activity will become high.

[0016] High activation of a photocatalyst function realizes the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention by obtaining the titanium oxide crystal of the shape of a column which has hollow structure.

[0017] Moreover, as the oxide photocatalyst ingredient of this invention was mentioned above, it is characterized by putting in the crystalline nucleus produced by various processes, such as a CVD method and PVD, into the sol solution of an organometallic compound, or solidifying and heat-treating [apply and] the sol solution of an organometallic compound to this crystalline nucleus; and growing up a titanium oxide crystal from said crystalline nucleus.

[0018] Any of ****, a single crystal, the polycrystalline substance, the ceramics, glass ceramics, the metaled thermal oxidation film, and an oxide film on anode are sufficient as the crystalline nucleus which applies the crystalline nucleus or sol solution thrown in in the above-mentioned sol solution. Moreover, the crystal film produced by the CVD method and PVD as a crystalline nucleus may be used. Moreover, as for the magnitude, it is [the crystalline nucleus into which these titanium oxide crystals are grown up] desirable that it is 350nm or less irrespective of the class of the crystalline-nucleus matter.

[0019]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is further explained to a detail, referring to a drawing. The mimetic diagram of an example of the operation gestalt of the oxide photocatalyst ingredient applied to this invention at drawing 1 (a) and (b) is shown. The growth mimetic diagram in which the titanium oxide crystal (pillar-shaped hollow crystal) 3 of pillar-shaped hollow structure shows the condition of having grown up, from the crystalline germ 2 on the substrate 1 of various kinds, such as fiber for which drawing 1 (a) has glass, a metal, or network structure, and drawing 1 (b) are the internal structure mimetic diagrams of the pillar-shaped hollow crystal 3. Moreover, the electron microscope photograph of an example of the operation gestalt of the oxide photocatalyst ingredient of this invention is shown in drawing 2, drawing 3, and drawing 4.

[0020] As shown in drawing 1 (a), as for the oxide photocatalyst ingredient A of this invention, the titanium oxide crystal (pillar-shaped hollow crystal) 3 of pillar-shaped hollow structure is growing from the crystalline germ 2 on a substrate 1. Moreover, the configuration united with the column-like crystal as a prism, the shape of crystal form of cylindrical **, the shape of crystal form of the arborescence which branched, and two or more columnar crystals grew is included so that it may see with a microphotography.

[0021] The interior of the pillar-shaped hollow crystal 3 has the structure shown in drawing 1 (b). namely, the outer wall section 4 which has joined together in the condition with a high-density

crystal, or consists of thin columnar crystals more remarkable than the pillar-shaped hollow crystal 3 and a crystal – low – it consists of the interior 5 of hollow which forms the crystal aggregate in the consistency condition.

[0022] In the outer wall section 4 which the crystal has combined in the high-density condition, the magnitude of the crystal grain is 2nm - 50nm about, and the width of the outer wall section 4 consists of 20nm - 100nm about. Moreover, in the outer wall section 4 which consists of thin columnar crystals more remarkable than the pillar-shaped hollow crystal 3, the width of the pillar-shaped hollow crystal 3 simple substance is 2nm - 50nm about, and the width (namely, width of the outer wall section 4) of the aggregate of the pillar-shaped hollow crystal 3 consists of 20nm - 100nm about.

[0023] the interior 5 of the hollow surrounded by the above-mentioned outer wall section 4 – above – a crystal – low – the crystal aggregate is formed in the consistency condition. a crystal – low – by existing in the consistency condition, the interior of the pillar-shaped hollow crystal 3 constitutes structure in the air. Although a pillar-shaped hollow crystal without crystal grain is observed rarely, either, there are very few rates of occupying to the whole. As crystal grain exists mostly, possibility of activity of rising is higher. In addition, the path of the crystal simple substance 6 which exists in the interior 5 of hollow is 5nm - 50nm about, and the particle size of these crystals 6 is larger than the crystal which constitutes the outer wall section 4 generally.

[0024] Drawing 2 is an electron microscope photograph when cutting the pillar-shaped hollow crystal 3 of this invention. the crystal grain with which the pillar-shaped hollow crystal 3 of this invention is surrounded by the outer wall section 4 and it also from this photograph – low – signs that form the crystal aggregate in the consistency condition and it has hollow structure can be checked.

[0025] Drawing 3 and drawing 4 observe the upper limit section of the pillar-shaped hollow crystal 3 of this invention, respectively. In drawing 3, the upper limit section of the pillar-shaped hollow crystal 3 is covered in the outer wall section 4, and the condition of having closed can be checked. In drawing 4, the upper limit section of the pillar-shaped hollow crystal 3 is not covered with the outer wall section 4, but a cavity-like thing can be checked. In the pillar-shaped hollow crystal 3, the upper limit section has closed in many cases. However, as for the rate of the crystal which all the upper limit all [a part or] of the pillar-shaped hollow crystal 3 have opened wide, some which were produced on condition that usual have about 20% of a certain cases. If it produces on special conditions, all will almost be in an open condition and activity will become high.

[0026] The pillar-shaped hollow crystal 3 which has the above-mentioned structure is grown up from a crystalline nucleus 2, and is produced with the sol solution which consists of an organometallic compound. Usually, when the sol solution which consists of an organometallic compound is applied on a substrate 1 and solidification and heat treatment are performed in the condition that the matter used as a crystalline nucleus does not exist, the titanium oxide crystal formed is granular and a column-like crystal is not formed. On the other hand, the oxide photocatalyst ingredient A of this invention forms, unique shape of crystal form, i.e., columnar crystal, which grew up to be a lengthwise direction to the substrate 1. Furthermore, the interior of the columnar crystal is making hollow structure. Although it is not clear at present about that the shape of crystal form which grows from a crystalline nucleus 2 makes the shape of a column, and the reason the interior of the columnar crystal constitutes hollow structure, in a titanium oxide crystal growth process, it is clear that the existence of the existence of the crystal used as the seed crystal, i.e., the nucleus, to which crystal growth is urged influences greatly pillar-shaped hollow crystal formation of the titanium oxide formed. Moreover, the thing in solidification aiming at organic substance removal and crystallization and a heat treatment process which processing temperature

influences as greatly as a crystal formation fault is also considered enough, respectively.

[0027] It is as above-mentioned that a photocatalyst function takes place in a photocatalyst body surface. Since most is formed in the lengthwise direction to the substrate 1 as countless existence of the pillar-shaped hollow crystal 3 obtained by this invention is recognized in an oxide photocatalyst ingredient A front face and it is shown in drawing 1 (a), it is clear that the area which the photocatalyst body surface which contributes to a photocatalyst function exposes increases as compared with a granular crystal. Furthermore, when nothing and the upper limit section are opened wide and the interior of a columnar crystal is emasculated in hollow structure, a field effective in a photocatalyst function is formed also in the interior of a crystal. It is thought that the area of a front face effective in a photocatalyst function increases further, and a photocatalyst function is high-activated by this.

[0028] In order that the crystalline nucleus 2 into which a titanium oxide crystal is grown up may form the shape of unique crystal form, it is as above-mentioned to have done big effect. Any of a single crystal, the polycrystalline substance, ****, the ceramics, the metaled thermal oxidation film, and an oxide film on anode are sufficient as the class of this crystalline nucleus 2. The titanium oxide crystal 3 which constitutes pillar-shaped hollow structure being obtained from a crystalline nucleus 2 also about the case having put the crystalline nucleus mentioned here into the sol solution of an organometallic compound, or having applied the sol solution, and it solidifying and heat-treating to a crystalline nucleus is actual proof ending.

[0029] Moreover, even if it produces the crystal film 2, i.e., a crystalline germ, on a substrate 1 by the CVD method or PVD and grows up the titanium oxide crystal 3 by the same approach as the above, the titanium oxide crystal 3 which constitutes pillar-shaped hollow structure being obtained from a crystalline germ 2 is actual proof ending.

[0030] The magnitude of the crystalline nucleus into which a titanium oxide crystal is grown up is good to limit to 1nm - 350nm for the following reasons. That is, if a crystalline germ is smaller than 1nm, it is possible to grow up without the influencing the titanium oxide crystal which grows on a crystalline germ by detailed-ization of a crystalline germ. Moreover, even if a crystalline nucleus becomes larger than 350nm, the same thing can be considered by big and rough-ization of a crystalline nucleus. That is, in order that a titanium oxide crystal may accomplish a pillar-shaped hollow crystal, it can say that the magnitude of an effective crystalline nucleus is 1nm - 350nm.

[0031] forming the columnar crystal which solidifies and heat-treats the configuration of the above crystals, i.e., the sol solution of an organometallic compound, and has hollow structure from a crystalline nucleus -- high -- the oxide photocatalyst which discovers an activity photocatalyst function can be obtained. And when the oxide photocatalyst ingredient of this invention is built into a housing and circulates through air with the ultraviolet-rays light source, a stinking component and an injurious ingredient being decomposed and clarification of air being performed efficiently is check ending. Moreover, application being also possible for the environmental purge aiming at water purification, deodorization, antibacterial, and sterilization in addition to this is check ending by experiment.

[0032] Hereafter, an example is explained.

[Example] The titanium oxide crystal 3 of pillar-shaped hollow structure was formed on the crystalline nucleus 2 by putting in a crystalline nucleus into the sol solution which consists of an organometallic compound in the substrate 1 front face with neutral detergent, isopropyl alcohol, and pure water, using the alkali free glass which performed washing processing as a substrate 1, or applying a sol solution to a crystalline nucleus, and performing solidification and heat treatment.

[0033] As the adjustment approach of the sol solution which consists of an organometallic compound, butanediol:35g, H₂O:0.4g, and nitric-acid:0.5g were mixed, and it was dropped, stirring

titanium tetra-isopropoxide (it being described as Following TTIP) 5g in this solution, and stirred in ordinary temperature after that for 4 hours.

[0034] Thus, the titanium oxide crystal was formed on the crystalline nucleus by applying the sol solution which is the above, and was made and obtained to the crystalline nucleus which put in the crystalline nucleus produced by the various producing methods into the obtained sol solution, or was produced by the various producing methods, and performing solidification and heat treatment. Solidification was performed in the dryer on the attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours. Heat treatment was performed in the electric furnace on the programming rate of 10 degrees C / min, the attainment temperature of 300 degrees C - 600 degrees C, and the conditions of holding-time 2 hours.

[0035] Thus, the obtained oxide photocatalyst ingredient was made into the sample, and the decomposition trial of the acetaldehyde which is harmful matter was carried out as evaluation of a photocatalyst function. After a test method puts the oxide photocatalyst produced first into a 20l. glass container and permutes the inside of a container by the controlled atmosphere, it pours in acetaldehyde gas into a container so that it may be set to 20 ppm. Next, the oxide photocatalyst was irradiated by the black light and time amount until acetaldehyde concentration is set to 1 ppm or less was measured with the gas monitor.

[0036] Moreover, the X diffraction performed crystal structure analysis of the oxide photocatalyst in the above-mentioned sample. The scanning electron microscope (it is described as Following SEM) and the transmission electron microscope (it is described as Following TEM) performed surface observation of an oxide photocatalyst. The experiment conditions in an example and the example of a comparison are shown in Table 1.

[0037]

[Table 1].

[0038] The example 1 used titanium oxide powder as a crystalline nucleus. It was dropped slowly, stirring the solution which melted TTIP:7g (0.025 mols) to 1-propanol 50ml to distilled water in ordinary temperature as the adjustment approach of titanium oxide powder, and stirred after dropping for 1 hour, suction filtration was given, and it dried at 110 degrees C one whole day and night. The mortar ground the dry thing and it heat-treated with the electric furnace at 600 degrees C for 2 hours. The titanium oxide powder produced by this approach was put in into the sol solution, and the titanium oxide crystal was grown up from the crystalline nucleus by performing spreading, solidification, and heat treatment. Solidification went by the conditions of maintenance for 2 hours in the range of 150 degrees C - 200 degrees C attainment temperature. Heat treatment was performed on condition that maintenance for 2 hours in the range with an attainment temperature of 500 degrees C - 600 degrees C.

[0039] Using the titanium oxide crystal film produced by the sputtering method as a crystalline germ, the example 2 applied the sol solution on this crystal film, and grew up the titanium oxide crystal. Solidification went by the conditions of maintenance for 2 hours in the range of 150 degrees C - 200 degrees C attainment temperature. Heat treatment was performed on condition that maintenance for 2 hours in the range with an attainment temperature of 500 degrees C - 600 degrees C. As production conditions for the crystal film by the sputtering method, it is flow rate 20sccm pair 20sccm [of titanium metal of 99.995% or more of use target purity, impression power 1500W, the spatter pressure of 10.0Pa, an argon, and oxygen], substrate temperature [of 250 degrees C], and membrane formation time amount 3 hours. It was checked that the crystal film obtained by such sputtering method is constituted from a crystal with a magnitude of 10nm - 60nm

by surface observation.

[0040] Using the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition as a crystalline germ, the example 3 applied the sol solution on this crystal film, and grew up the titanium oxide crystal. Solidification went by the conditions of maintenance for 2 hours in the range of 150 degrees C - 200 degrees C attainment temperature. Heat treatment was performed on condition that maintenance for 2 hours in the range with an attainment temperature of 500 degrees C - 600 degrees C. As the production approach of the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, adjustment of a raw material solution added the acetylacetone (Hacac) by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to titanium tetraisopropoxide (TTIP), and diluted and stirred it by isopropyl alcohol. Membrane formation conditions were performed by atomizing-pressure 0.3Mpa, amount of spraying 1.0 ml/sec, spraying time amount 0.5min / time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying. It was checked that the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition is constituted from a crystal with a magnitude of 30nm - 100nm by surface observation.

[0041] In the example 1 of a comparison, a crystalline-nucleus class and desiccation conditions are made into an example 1 and these conditions, and change heat treatment conditions. Titanium oxide powder and solidification were performed in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and maintenance and heat treatment were performed to the crystalline germ on condition that maintenance for 2 hours for 2 hours in the range with an attainment temperature of 300 degrees C - 450 degrees C.

[0042] In the example 2 of a comparison, a crystalline-nucleus class and desiccation conditions are made into an example 2 and these conditions, and change heat treatment conditions. The titanium oxide crystal film and solidification which were produced by the sputtering method were performed to the crystalline germ in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and maintenance and heat treatment were performed on condition that maintenance for 2 hours for 2 hours in the range with an attainment temperature of 300 degrees C - 450 degrees C. In addition, as production conditions for the crystal film by the sputtering method, it is flow rate 20sccm pair 20sccm [of titanium metal of 99.995% or more of use target purity, impression power 1500W, the spatter pressure of 10.0Pa, an argon, and oxygen], substrate temperature [of 250 degrees C], and membrane formation time amount 3 hours. It was checked that the crystal film obtained by the sputtering method is constituted from a crystal with a magnitude of 10nm - 60nm by surface observation.

[0043] In the example 3 of a comparison, a crystalline-nucleus class and desiccation conditions are made into an example 3 and these conditions, and change heat treatment conditions. The titanium oxide crystal film and solidification which were produced by evaporative decomposition were performed to the crystalline germ in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, and maintenance and heat treatment were performed on condition that maintenance for 2 hours for 2 hours in the range with an attainment temperature of 300 degrees C - 450 degrees C. In addition, as the production approach of the titanium oxide crystal film by evaporative decomposition, adjustment of a raw material solution added the acetylacetone (Hacac) by the mol ratio (Hacac/TTIP) 1.0 to titanium tetraisopropoxide (TTIP), and diluted and stirred it by isopropyl alcohol. Membrane formation conditions were performed by atomizing-pressure 0.3Mpa, amount of spraying 1.0 ml/sec, spraying time amount 0.5min / time, the substrate temperature of 450 degrees C, and 200 counts of spraying. It was checked that the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition is constituted from a crystal with a magnitude of 30nm - 100nm by surface observation.

[0044] The experimental result in these examples and the example of a comparison is shown in

Table 2.
[0045]
[Table 2]

[0046] The result of Table 2 shows the following things. Using titanium oxide powder as a crystalline nucleus, in the solidification after sol solution support, and the example 1 of a comparison which made heat treatment conditions the above-mentioned thing, the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and the resolving time of an acetaldehyde showed the comparatively good photocatalyst function by 38min. Moreover, hollow structure was not able to be checked although the shape of crystal form had constituted the shape of a column. And the columnar crystal upper limit section was in the closed condition. The shape of these crystal form was checked by SEM observation.

[0047] Using the crystal film produced by the sputtering method as a crystalline nucleus, in the solidification after sol solution support, and the example 2 of a comparison which made heat treatment conditions the above-mentioned thing, the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and the resolving time of an acetaldehyde showed the comparatively good photocatalyst function by 30min. Moreover, hollow structure was not able to be checked although the shape of crystal form had constituted the shape of a column. And the columnar crystal upper limit section was in the closed condition. The shape of these crystal form was checked by SEM observation.

[0048] Using titanium oxide crystal **** produced by evaporative decomposition as a crystalline nucleus, in the solidification after sol solution support, and the example 3 of a comparison which made heat treatment conditions the above-mentioned thing, the crystal structure has the anatase mold effective in a photocatalyst function, and the resolving time of an acetaldehyde showed the comparatively good photocatalyst function by 44min. Moreover, hollow structure was not able to be checked although the shape of crystal form had constituted the shape of a column. And the columnar crystal upper limit section was in the closed condition. The shape of these crystal form was checked by SEM observation.

[0049] Examples 1-3 make the conditions which can be set like a titanium oxide crystal formation fault the above-mentioned thing to the above-mentioned examples 1-3 of a comparison. It describes about the result of each example below at a detail.

[0050] An example 1 performs solidification after sol solution support for 2 hours on condition that maintenance and 2-hour maintenance of heat treatment in the range of 500 degrees C - 600 degrees C in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, using titanium oxide powder as a crystalline nucleus. an anatase mold with a crystal structure effective in a photocatalyst function - having - **** - the resolving time of an acetaldehyde - 15min - very much - high - the activity photocatalyst function was shown. the shape of moreover, crystal form - the shape of a column - accomplishing - **** - in addition - and the interior of a crystal had constituted hollow structure. And the columnar crystal upper limit section was in the closed condition. The shape of these crystal form was checked by SEM observation.

[0051] An example 2 performs solidification after sol solution support for 2 hours on condition that maintenance and 2-hour maintenance of heat treatment in the range of 500 degrees C - 600 degrees C in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, using the titanium oxide crystal film produced by the sputtering method as a crystalline nucleus. an anatase mold with a crystal structure effective in a photocatalyst function - having - **** - the resolving time of an acetaldehyde - 10min - very much - high - the activity photocatalyst function

was shown. the shape of moreover, crystal form -- the shape of a column -- accomplishing -- **** -- in addition -- and the interior of a crystal had constituted hollow structure. And the columnar crystal upper limit section was in the condition opened wide. The shape of these crystal form was checked by SEM observation.

[0052] An example 3 performs solidification after sol solution support for 2 hours on condition that maintenance and 2-hour maintenance of heat treatment in the range of 500 degrees C - 600 degrees C in the range with an attainment temperature of 150 degrees C - 200 degrees C, using the titanium oxide crystal film produced by evaporative decomposition as a crystalline nucleus. an anatase mold with a crystal structure effective in a photocatalyst function -- having -- **** -- the resolving time of an acetaldehyde -- 13min -- very much -- high -- the activity photocatalyst function was shown. the shape of moreover, crystal form -- the shape of a column -- accomplishing -- **** -- in addition -- and the interior of a crystal had constituted hollow structure. Having accomplished hollow structure was checked by SEM observation.

[0053] the above examples 1-3 -- high -- in order to discover an activity photocatalyst function, it was checked that it is effective that the crystal of an oxide photocatalyst consists of columnar crystals, and the interior of a columnar crystal has constituted hollow structure. Moreover, it was checked that a photocatalyst function is further high-activated by being emasculated from the condition which the upper limit section in a pillar-shaped hollow crystal was not covered with the outer wall section, but has opened wide, i.e., the upper limit section. And being formed by the columnar crystal which has this hollow structure supporting the sol solution of an organometallic compound, and solidifying and heat-treating it to a crystalline nucleus, was also checked. in addition, in the above-mentioned examples 1-3, although titanium oxide powder, the crystal film by the sputtering method, and the crystal film by evaporative decomposition were mentioned as the example as a crystalline germ, even when a single crystal, the polycrystalline substance, the ceramics, the metaled thermal oxidation film, an oxide film on anode, and glass ceramics are used as crystalline germs other than this, the columnar crystal which has hollow structure from a crystalline germ forms -- having -- high -- finishing [that an activity photocatalyst function is shown / a check by experiment] -- it is . Moreover, although alkali free glass was mentioned as the example in the above-mentioned examples 1-3 as a substrate used for formation of a crystalline nucleus, and support of a sol solution, the same result's being obtained even when the body made into porosity by textile fabrics, the sponge Mr. body or chemical corrosion, machining, etc. is used as a substrate as substrates other than this is check ending by experiment.

[0054]

[Effect of the Invention] the oxide photocatalyst of this invention being characterized by the titanium oxide crystal grown up from the crystalline germ constituting pillar-shaped hollow structure, as explained above, and constituting an oxide photocatalyst thin film according to this crystal structure -- it is -- high -- an activity photocatalyst function is obtained. Moreover, according to the oxide photocatalyst of this invention, by including in a housing and circulating through air with the ultraviolet-rays light source, a stinking component and an injurious ingredient are decomposed and clarification of air can be performed efficiently. Moreover, since the oxide photocatalyst of this invention is the aggregate of a pillar-shaped hollow crystal, the capture effect of a particle and bacteria is also size. Furthermore, the oxide photocatalyst ingredient concerning this invention does so much effectiveness -- the capture effect of the above-mentioned large-sized allergy matter can be improved -- by attaching the hole and groove of magnitude comparable as large-sized allergy matter, such as pollen, to the substrate used as the base material which forms a crystalline nucleus. Moreover, as described above, in a clarification function, an antibacterial function, a deodorization function, an antifouling function, etc., it has remarkable effectiveness, and the oxide

photocatalyst ingredient concerning this invention can be applied to environmental purges, such as various air-conditioning equipment or the Shimizu machines, such as an air cleaner, a deodorization machine, and an air conditioning machine, and a water quality purification device.